

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-263258

(43)Date of publication of application : 12.10.1993

(51)Int.Cl.

C23C 18/31

H05K 3/24

H05K 3/46

(21)Application number : 04-316886

(71)Applicant : MCGEAN ROHCO INC

(22)Date of filing : 26.11.1992

(72)Inventor : DODD JOHN R
ARDUENGO III ANTHONY J
KING RANDAL D
VITALE AMERICUS C

(30)Priority

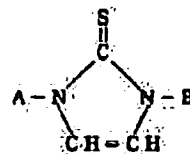
Priority number : 91 799136 Priority date : 27.11.1991 Priority country : US

(54) COMPLEXING AGENT FOR DISPLACEMENT TIN PLATING

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a plating soln. which is harmless to the environment and have plating characteristics to replace thiourea by preparing an aq. plating soln. consisting of the metal ions of free metals, a complexing agent and an acid.

CONSTITUTION: The aq. plating soln. is prepd. by using the metal ions which are the cations existing in the lowest oxidation state, the complexing agent which is an imidazole-2-thione compd. of the formula and the acid. A dip coating thin soln. is prepd. by combining 0.3 g this compd. 1, 5 ml 10% sulfuric acid soln. and 0.1 g tin (II) sulfate. This mixture is prepd. as a colorless and slightly turbid soln. after shaking for a short period of time. When rolled-annealed copper foil is subjected to dip coating for one minute with this plating liquid, the uniform plating having bright gloss over the entire part is obtd. and the plating as good as the plating obtainable by the thiourea is obtd.



(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-263258

(43)公開日 平成5年(1993)10月12日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 18/31	Z			
H 0 5 K 3/24	A	7511-4E		
3/46	S	6921-4E		

審査請求 未請求 請求項の数20(全 13 頁)

(21)出願番号	特願平4-316886	(71)出願人	592244642 マクジーンローコ・インコーポレイテツ ド McGEAN-ROHCO, INC. アメリカ合衆国オハイオ州44113, クリー ブランド, ターミナルタワービルディング 1250, パブリックスクエア50
(22)出願日	平成4年(1992)11月26日	(72)発明者	ジョン・アール・ドッド アメリカ合衆国デラウェア州19808, ウイ ルミントン, ウインターベリーレイン103
(31)優先権主張番号	7 9 9 1 3 6	(74)代理人	弁理士 高木 千嘉 (外2名)
(32)優先日	1991年11月27日		
(33)優先権主張国	米国 (U S)		

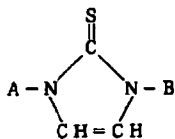
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 置換すずめっき用錯化剤

(57)【要約】 (修正有)

【目的】置換すずめっき工程で使用される、チオ尿素に代わる環境に無害な錯化剤を提供する。

【構成】遊離金属の金属イオンと次式の錯化剤



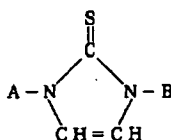
(式中、Aはメチルまたはエチルであり、そしてAがメチルである場合、BはC₃~C₆のアルキルまたはシクロアルキル基でありそしてAがエチルである場合、BはC₄~C₆のアルキルまたはシクロアルキル基である)と酸からなる、水性めっき溶液、並びに浸漬めっき方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (i) 遊離金属の金属イオン(ここで遊離金属は基体表面の金属とは異なる);

(ii) 式:

【化1】



(式中、A及びBは同じかまたは異なって-R-Y基である(ここでRは1~12個の炭素原子を有する線状、分枝状または環状のアルキル基でありそしてYは水素、ハロゲン、シアノ、ビニル、フェニルまたはエーテル部分である))を有するイミダゾール-2-チオン化合物である錯化剤;及び

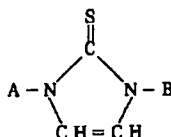
(iii) 酸: かなる、異なる金属で基体金属表面を置換めっきするための水性めっき溶液

【請求項2】 金属イオンがその最も低い酸化状態で存在するカチオンであり、そしてイミダゾール-2-チオン化合物が非対称の1,3-ジアルキルイミダゾール-2-チオン(ここでAはメチルまたはエチルであり、そしてAがメチルである場合、BはC₃~C₆のアルキルまたはシクロアルキル基であり、そしてAがエチルである場合、BはC₄~C₆のアルキルまたはシクロアルキル基である)である請求項1の水性めっき溶液。

【請求項3】 (a)(i) 遊離金属の金属イオン(ここでは遊離金属は基体表面の金属とは異なる);

(ii) 式:

【化2】



(式中、A及びBはそれぞれ独立して1~6個の炭素原子を有するアルキルまたはシクロアルキル基である)を有する1,3-ジアルキルイミダゾール-2-チオン化合物である錯化剤、及び

(iii) 酸かなる水性めっき溶液の槽を提供する;

(b) 基体の金属表面を水性めっき溶液に浸漬する;これにより遊離金属(i)の金属イオンの一部分が還元されて遊離金属になり(ここで前記還元された遊離金属は表面の基体金属と置換され、表面の基体金属は酸化されてイオンになり、そして錯化剤で錯化されて基体金属の表面で反応した水性めっき溶液中に溶解した基体金属イオン錯体を形成する;

(c) めっき溶液の槽からめっきされた基体金属表面を取り出すこと;及び

(d) めっきした基体金属表面から過剰のめっき溶液を

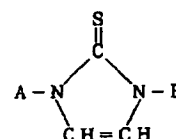
除去し、これにより置換めっき工程を終了させる;この工程からなる基体金属表面を他の金属で浸漬めっきするための方法。

【請求項4】 水性めっき溶液中に金属イオン(i)の遊離金属である遊離金属(iv)が含まれる請求項3の浸漬めっき工程の及び請求項1の水性めっき溶液。

【請求項5】 (a)(i) 遊離金属の金属イオン(これはその最も低い酸化状態で存在し、ここでは遊離金属は基体表面の金属とは異なる);

(ii) 式:

【化3】



(式中、Aはメチルまたはエチルであり、そしてAがメチルである場合、BはC₃~C₆のアルキルまたはシクロアルキル基でありそしてAがエチルである場合、BはC₄~C₆のアルキルまたはシクロアルキル基である)を有する1,3-ジアルキルイミダゾール-2-チオン化合物である錯化剤;

(iii) 酸;及び

(iv) 最も低い酸化状態で存在する金属イオン(i)の遊離金属;かなる水性めっき溶液の槽を提供する;

(b) 水性めっき溶液を基体金属表面に流し;これにより(i)の金属イオンの一部分はより高い酸化状態のイオンに酸化され、(i)の金属イオンの別の部分は還元されて遊離金属になり、ここで該還元された遊離金属で表面基体金属を置換し、これは酸化してイオンになり、錯化剤と反応して基体金属の表面の反応した水性めっき溶液中に溶解した基体金属イオン錯体を形成する;及び

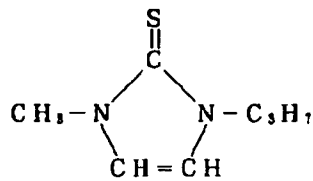
(c) めっき溶液を槽に戻し、これにより高い酸化状態で存在する金属イオンの少なくとも一部を遊離金属(iv)と反応させてそれらの最も低い酸化状態で存在する金属イオンを形成し、水性めっき溶液を補給することからなる基体金属表面を別の金属で置換めっきするための方法。

【請求項6】 工程(c)中で最も低い酸化状態で存在する形成された金属イオンの部分が、遊離金属(iv)と反応したより高い酸化状態で存在する金属イオン部分の2倍である請求項5に記載の方法。

【請求項7】 遊離金属(iv)の表面積と水性めっき溶液の体積の比率が少なくとも4インチ²/ガロン(6.8 cm²/リットル)である請求項4または5に記載の水性めっき溶液及びめっき方法。

【請求項8】 錯化剤が式:

【化4】



を有する1-メチル-3-プロピルイミダゾール-2-チオンである請求項1に記載の水性めっき溶液並びに請求項3及び5に記載の方法。

【請求項9】 水性めっき溶液が実質的に酸素のない不活性雰囲気下に維持される請求項1に記載の水性めっき溶液及び請求項3及び5に記載の方法。

【請求項10】 基体金属表面が銅または銅合金である請求項1に記載の水性めっき溶液及び請求項3及び5に記載の方法。

【請求項11】 金属イオンが元素の周期律表のIVA；VB；VIB；VIIB；VIII；IB；IIB及びIIIA属の金属に基づく水溶性金属塩の金属イオンである請求項1に記載の水性めっき溶液並びに請求項3及び5に記載の方法。

【請求項12】 水溶性金属塩の金属がすず、鉛、水銀、ニッケル、金、銀、インジウム、ゲルマニウム、パラジウム及びそれらの混合物からなる群より選ばれる請求項1に記載の水性めっき溶液。

【請求項13】 金属イオン(i)がすず(II)である請求項12に記載の水性めっき溶液。

【請求項14】 水性めっき溶液中に1つまたはそれ以上の金属塩が含まれ、この金属塩はゲルマニウム、鉛、水銀、銀、インジウム、金及びパラジウムからなる群より選ばれ、ここで金属塩の金属イオンは任意の酸化状態で存在する請求項1に記載の水性めっき溶液。

【請求項15】 金属イオン(i)がすず(II)であり、そして金属塩の金属が鉛である請求項14に記載の水性めっき溶液。

【請求項16】 酸(iii)が硫黄、燐、ハロゲンまたはそれらの混合物に基づく無機酸である請求項1に記載の水性めっき溶液並びに請求項3及び5に記載の方法。

【請求項17】 酸(iii)が1~6個の炭素原子を有する有機モノカルボン酸またはジカルボン酸である請求項1に記載の水性めっき溶液並びに請求項3及び5に記載の方法。

【請求項18】 水性めっき溶液中に共溶媒が含まれる請求項1に記載の水性めっき溶液並びに請求項3及び5に記載の方法。

【請求項19】 水性めっき溶液中に尿素化合物、還元剤、キレート化剤、界面活性剤及びそれらの混合物からなる群より選ばれる添加剤が含まれる請求項1に記載の水性めっき溶液。

【請求項20】 基体金属面は少なくとも4ミクロンの厚さの回路を有する誘電体層支持体の少なくとも一つの

面に接着されている電気的に導電性の銅回路の表面であり、そして最も酸化された状態で存在する金属イオンはすず(II)イオンであり、錯化剤(ii)は1-メチル-3-プロピルイミダゾール-2-チオンであり、酸(iii)は硫酸であり、遊離金属(iv)はすずであり、より高い酸化状態で存在する金属イオンはすず(IV)イオンであり、そして錯体化された基体金属イオンは1-メチル-3-プロピルイミダゾール-2-チオンの銅錯体である請求項4及び5に記載の水性めっき溶液及びめっき方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の背景】本発明は、化学置換めっきに関する。さらに特定すると本発明は浸漬、噴霧、浸水または暴落を適用する工程を用いて化学置換とすることにより銅、銅合金及びたの金属の上に、すずとめっきすることに関する。さらに特定すると、本発明は印刷回路板の製造におけるこのような化学置換めっきの使用に関する。

【0002】すずのコーティングは典型的には特定の様式の置換めっき、すなわち米国特許第2,891,871号、同第3,303,029号、同第4,657,632号及び同第4,715,894号に開示されているような浸漬めっき技術により銅及び銅合金の表面に適用されてきた。開示されている浸漬すずめっき技術では、必須成分としてすず(II)塩、酸及びチオ尿素またはチオ尿素誘導体の水性溶液を含有する浴を用意する。浸漬すずめっき工程では銅表面を有する物品、例えば銅張り印刷回路板を、表面の銅金属が酸化して銅(I)イオンになり酸、チオ尿素で錯化されそして同時にすず(II)イオンから還元されたすず金属により表面が置換される期間中めっき浴に浸漬する。置換めっきが所望の厚さに完了した後、浴から物品を取り出し、すすいで残留めっき溶液を除去する。めっき工程中、浸漬浴中の銅(I)チオ尿素錯体の濃度は増加する。同様に、めっき浴の寿命中にはすず(II)イオンがいくらか空気酸化されすず(IV)イオン濃度が増加する。しかしながらめっきされた物品及び続く浴の補給によるめっき溶液の実質的なすくい出し(drag-out)により銅(I)錯体及びすず(IV)イオンの濃度は、迅速に平衡に達する。すず置換めっき中のすず(IV)イオンの存在はめっき浴の効率を低下させるので望ましくない。浸漬めっき浴では典型的には体積に対する表面の比率が非常に小さくこれによって空気酸化が最小となり、典型的にはすず(IV)イオンの平衡濃度は許容限界内である。それにもかかわらず、めっき表面の厚さが臨界的である場合、印刷回路板に適用する際にみられることがあるように、浸漬浴から物品を除去する間の望ましくない空気酸化の結果、めっき表面に不均一な厚さの縞を生じる可能性がある。

【0003】化学置換めっきは印刷回路板(PCB)及び特に多層印刷回路板の製造に用いられてきた。印刷回

路板(PCB)は非導電体または誘電体、例えばガラス繊維/エポキシシートを含みこれは一方または両方の面が銅のような金属導電性層で被覆されている。加工前のPCB上の金属層は典型的には銅の連続した層であり、これは板の両面をつなぐめっきされたスルーホールまたはバイアのパターンによって中断されることがある。加工中に銅の層の部分を選択的に除去してPCBの浮き出した銅回路像パターンを形成する。多層PCBは典型的には例えば銅を含むような像形成された導電性層の間に、例えば部分的に硬化したB段階樹脂すなわちプレプレグのような誘電体接着剤層をはさみ込むことにより多層サンドイッチに構成され、次いで熱及び圧力を適用してこれを共に結合させる。これらの型の印刷回路板の作製は“Printed Circuits Handbook”(第3版、C. F. Coombs, Jr. 編集、McGraw-Hill, 1988)に述べられている。滑らかな銅表面を有する導電性層はプレプレグに良好に結合しないので多層PCBサンドイッチの層間の結合強度を増大させるため何らかの銅表面処理が行われてきた。

【0004】このような銅表面処理の一つは多層回路の結合媒体としてすず及びすず合金の浸漬を使用することであり、これはHotzmanらの米国特許第4,715,894号に開示されている。開示された方法には、浸漬すず組成物はチオ尿素化合物及び尿素化合物の両方を含み、各PCBの銅表面を浸漬工程によりすずで置換めっきした後に、それらを積層して多層板を形成することが記載されている。この浸漬法により製造された多層PCBの結合強度は改善されたが、多層PCBの生産能率はめっき浴の相当の量が各処理すみのPCBによる溶液のすくい出しによって失われるバッチ操作により制限される。さらにこの浸漬法により製造されるPCBは上述の結による欠陥に影響されやすい

【0005】多層PCBの中間層の結合は米国特許第5,073,456号及びPrinted Circuit Fabrication, 第13巻、第5号、46~60頁、1990年5月(K. H. Dietz, J. V. Palladino及びA. C. Vitale, MULTILAYER BONDING: CURRENT TECHNOLOGY AND A NEW ALTERNATIVEと題されている)中に開示されている方法によってさらに、改善されている。開示されているインライン操作には噴霧置換すずめっき工程に続いてウレイドシランとジシリル架橋剤のシラン結合混合物を用いた後処理工程が含まれる。特に、PCBはそれを順次きれいにし、マイクロエッチングを施し、噴霧すず置換めっきし、シラン結合混合物で後処理しそして乾燥させる一連の処理及びリンスステーションを通じてコンペアーで供給される。この噴霧すず置換めっき系により作製されるPCBは浸漬バッチ操作中に観察される結の欠陥が実質的になくそしてこれから製作された多層PCBは典型的な高温はんだ付け操作中の層間剥離に対して改善された抵抗性を示す。めっき操作中、めっき溶液はPCB上に噴霧され過剰の溶液は回収されそして続くリンスステ

ーションへ最小のすくい出しでめっき浴溜めに戻される。開示された方法により改善された多層PCBが得られたが、噴霧適用工程中、すず(II)の空気酸化により形成されるすず(IV)イオン蓄積のためにめっき浴溶液の活性が使用中に減退することが認められている。

【0006】上記したような商業的な置換すずめっき工程では錯化剤としてチオ尿素を特に用いる。しかしながらチオ尿素は毒性の物質でありそして発癌性物質として確認されているので、工程の廃液を処理する上で、またそれらを環境に対して無害にする上でさらなる処置が必要である。従ってこの方法によって製造されたチオ尿素及び銅(I)チオ尿素錯体を含む廃液は従来の廃液処理方法、例えば上述のDietzらにより開示されている過酸化水素を用いる廃液処理方法を用いて処理することが可能であり、この処理によりチオ尿素の濃度は1 ppm未満に低減される。しかしながらこのような廃液処理方法は回路板作製の全体的な価格を増大する。環境に無害で、そのめっき特性においてチオ尿素と効果的に置換することのできる錯化剤が必要とされている。

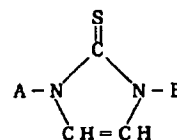
【0007】

【発明の概要】チオ尿素に代わる環境に無害で効果的な置換は、

(i) 遊離金属の金属イオン(ここで遊離金属は基体表面の金属とは異なる)；

(ii) 式：

【化5】



〔式中、A及びBは同じかまたは異なって-R-Y基である(ここでRは1~12個の炭素原子を有する線状、分枝状または環状のアルキル基でありそしてYは水素、ハロゲン、シアノ、ビニル、フェニルまたはエーテル部分である)〕を有するイミダゾール-2-チオン化合物である錯化剤；及び

(iii) 酸：からなる、異なる金属で基体金属表面を置換めっきするための水性めっき溶液である本発明のめっき浴が見い出された。

【0008】本発明の実施態様においては、金属イオンは最も低い酸化状態で存在するカチオンであり、そしてイミダゾール-2-チオン化合物は非対称1,3-ジアルキルイミダゾール-2-チオン(ここでAはメチルまたはエチルであり、そしてAがメチルである場合、BはC₃~C₆のアルキルまたはシクロアルキル基であり、そしてAがエチルである場合、BはC₄~C₆のアルキルまたはシクロアルキル基である)である。

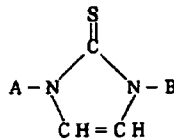
【0009】本発明の別の実施態様ではめっき溶液は実質的に酸素のない不活性雰囲気下に維持される。

【0010】本発明のさらに別の実施態様では水性めっき溶液には、金属イオン(i)の遊離金属である遊離金属も含まれる。特に本発明は

(a)(i) 遊離金属の金属イオン(これはその最も低い酸化状態で存在し、ここでは遊離金属は基体表面の金属とは異なる)；

(ii) 式：

【化6】



(式中、Aはメチルまたはエチルであり、そしてAがメチルである場合、BはC₃～C₆のアルキルまたはシクロアルキル基でありそしてAがエチルである場合、BはC₄～C₆のアルキルまたはシクロアルキル基である)を有する1,3-ジアルキルイミダゾール-2-チオン化合物である錯化剤；

(iii) 酸；及び

(iv) 最も低い酸化状態で存在する金属イオン(i)の遊離金属；からなる水性めっき溶液の槽を提供する；

(b) 水性めっき溶液を基体金属表面に流し、これにより(i)の金属イオンの一部はより高い酸化状態のイオンに酸化され、(i)の金属イオンの別の部分は還元されて遊離金属になり、ここで該還元された遊離金属で表面基体金属を置換し、これは酸化してイオンになり、錯化剤と反応して基体金属の表面の反応した水性めっき溶液中に溶解した基体金属イオン錯体を形成する；及び

(c) めっき溶液を槽に戻し、これにより高い酸化状態で存在する金属イオンの少なくとも一部を遊離金属(iv)と反応させてそれらの最も低い酸化状態で存在する金属イオンを形成し、水性めっき溶液を補給することからなる基体金属表面を別の金属で置換めっきするための方法を含む。

【0011】本発明の方法の工程(c)では最も低い酸化状態で存在する形成された金属イオンの部分は、遊離金属(iv)と反応したより高い酸化状態の金属イオン部分の2倍であるより高い酸化状態に存在する金属イオンが最も低い酸化状態に存在する形成された金属イオンに転化する程度は水性めっき溶液の槽容積中の遊離金属(iv)の得られる表面積により制御される。本発明の方法では水性めっき溶液の体積に対する遊離金属(iv)の表面積の比率は典型的には少なくとも4平方インチ/ガロン(6.8cm²/リットル)である。

【0012】

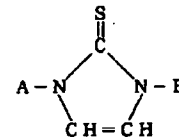
【詳細な記述】本発明はめっき溶液が浸漬または噴霧、瀑落、注ぎ込みなどによってめっきされる基体表面に適用される、置換めっき工程でチオ尿素に代わる環境に無害の効果的な置換に関する。本発明はまたこのようなめ

っき方法により生じる好ましくない廃液を減少することに関する。

【0013】置換めっき溶液は既知でありそしてこれにはHoltzmanらの米国特許第4,715,894号に開示されているように浸漬すべし及びすべし合金溶液が含まれる。この置換金属めっき法は電流を使用しないが、電気化学的な置換反応に基づいている。めっきされる金属基体は一般的にコーティング組成物またはめっき溶液中に溶解している金属よりもより活性(より貴ではない)である。銅は必ずしも貴であるが浸漬コーティング組成物が酸性でありかついわゆる錯化剤としてチオ尿素を含む場合、銅は必ず溶液によってめっきされることができ。すべし及び銅の相対的な電極電位は酸性条件下でチオ尿素が存在すると逆転する。いったん金属基体が完全に被覆されると置換コーティング組成物中の金属イオンを置換することはもはやできない。

【0014】本発明はチオ尿素錯化剤の置換に関する。置換するものは式：

【化7】



(式中、A及びBは独立して炭化水素または置換された炭化水素である)のイミダゾール-2-チオン化合物である。さらに特定するとA及びBは同じかまたは異なつて-R-Y基(ここで、Rは1～12の炭素原子を有する線状、分枝状、または環状のアルケニル基でありそしてYは水素、ハロゲン、シアノ、ビニル、フェニルまたはエーテル部分である)である。好ましくは該化合物は1,3-ジアルキルイミダゾール-2-チオン化合物

(この場合、A及びBはそれぞれ独立して1～6個の炭素原子を有するアルキルまたはシクロアルキル基である)である。イミダゾール-2-チオン化合物は対称すなわちA及びBは同じ基であるかまたは非対称である。好ましいのは非対称の1,3-ジアルキルイミダゾール-2-チオン化合物(この場合、Aはメチルまたはエチルであり、そしてAがメチルである場合、BはC₃～C₆のアルキルまたはシクロアルキル基であり、そしてAがエチルである場合、BはC₄～C₆のアルキルまたはシクロアルキル基である)である。

【0015】置換すべしめっき溶液は特に空気酸化に影響されやすい。従って、このような溶液の適用は典型的にはめっき溶液中に基体を浸漬してめっき浴の空気酸化を最小にする場合に限定されてきた。多層印刷回路板を結合させるための噴霧置換すべしめっき方法は米国特許第5,073,456号Palladino中及び上述の“Printed Circuit Fabrication”中のDietzらの出版物に開示されている。バッチ浸漬操作よりも有利であるがこのような

インライン噴霧操作は特に空気酸化及びめっき溶液中の副生成物の累積により悪影響を受ける。

【0016】本発明は特に多層印刷回路板の作製のための噴霧置換すめっき方法に関連して述べられるが、これに限定するものではない。多層印刷回路板は、交互になる誘電体材料の層を有し、これは銅回路（これは面として用いられる銅シートのような間に置かれた別の層を有することができる）を支持しており、中間層を通じて絶縁層に接着されている。回路板は導電性のスルーホールを有しておりこれが板の全体の厚みを横切る電気的な通路を形成する。

【0017】多層回路板の形成では数ダースの導電性及び非導電性層を使用することができる。また多層回路板を形成するためには、ホールを穴あけすることが必要であり、そうするとホールを直接囲む領域で層間剥離による欠陥が生じることがある。層の一つに欠陥が存在するかまたは層間剥離が起こった場合、一般的には板全体を廃棄しなければならない。従って商業的に製造するためには印刷回路板の作成の各工程に於ける品質の高さが必要である。高品質の多層板を形成するためのこのような工程の一つはそれぞれ構成板の銅回路の上に欠陥のないすめっきを形成することである。

【0018】本発明の出発材料は一方または相対する表面に銅の被覆を有する誘電体層である。この銅層は厚さが少なくとも4ミクロン、さらに好ましくは32ミクロンでありそしてこれは導電性回路を形成するのに使用される。上述のCoomsの記載にあるこのような回路を形成するにはよく知られた技術を使用することができる。誘電体層が電気絶縁体として機能するならばその組成は重要ではない。当分野でプレプレグまたは“B”段階樹脂として知られている部分的に硬化した熱硬化性重合体組成物を使用するのが好ましい。

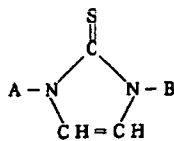
【0019】導電性回路を形成した後、その上に薄いすめっきの外層を形成する必要がある。上記中(Palladino)に開示されているように印刷回路板の回路を典型的には第1に清浄にしそしてエッチングする。

【0020】清浄にしそしてエッチングした印刷回路板を次いで本発明の方法を用いてすめっきする。該方法は

(a)(i) すず(II)イオン、

(ii) 式：

【化8】



(式中、Aはメチルまたはエチルであり、Aがメチルである場合、BはC₃～C₆のアルキルまたはシクロアルキル基であり、そしてAがエチルである場合、BはC₄～

C₆のアルキルまたはシクロアルキル基である)の化合物である錯化剤、

(iii) 酸、及び

(iv) 遊離すめっき金属（ここで水性置換すめっき溶液の体積に対する遊離すめっき金属の表面積の比率は少なくとも4平方インチ/ガロン(6.8cm²/リットル)である)；からなる水性置換すめっき溶液の槽を提供する；

(b) 該槽から水性置換すめっき溶液を銅表面上に噴霧して流しこむ；これによりすず(II)イオンの一部は空気酸化されてすず(IV)イオンになりそしてこれによりすず(II)イオンは還元されて遊離金属になり表面銅を置換し、これが酸化されて銅(I)イオンになりそして錯化剤で錯化され、銅表面で反応した水性置換すめっき溶液中に溶解している銅(I)錯体を形成する；及び

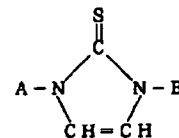
(c) 噴霧し反応した水性置換すめっき溶液を槽に戻し形成したすず(IV)イオン部分を遊離すめっきの表面と反応させてすず(II)イオン部分を2倍形成し、工程(a)の水性置換すめっき溶液を形成されたすず(II)イオン部分で補給される；の工程からなるすめっきまたはすめっき合金で印刷回路板銅表面を置換すめっきするための方法である。水性置換すめっき溶液には付加成分、例えば尿素、還元剤、界面活性剤等、上記(Holtzmanら及びPalladino)中に開示されているものが含まれる。すめっき合金がめっきする場合、鉛のような第2金属の塩が溶液中に存在する。好ましい実施態様では水性置換すめっき溶液には本発明の錯化剤、すず(II)塩、還元剤、酸及び尿素化合物が含まれる。

【0021】またこれに代わるものとして本発明は；

(a)(i) 遊離金属の金属イオン（ここでは遊離金属は基体表面の金属とは異なる）；

(ii) 式：

【化9】



(式中、A及びBはそれぞれ独立して1～6個の炭素原子を有するアルキルまたはシクロアルキル基である)を有する1,3-ジアルキルイミダゾール-2-チオン化合物である錯化剤、及び

(iii) 酸；からなる水性めっき溶液の槽を提供する；

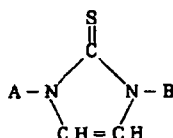
(b) 基体の金属表面を水性めっき溶液に浸漬する；これにより遊離金属(i)の金属イオンの一部分が還元されて遊離金属になり（ここで前記還元された遊離金属は表面の基体金属と置換され、表面の基体金属は酸化されイオンになりそして錯化剤で錯化されて基体金属の表面で反応した水性めっき溶液中に溶解した基体金属イオン錯体を形成する；

(c) めっき溶液の槽からめっきされた基体金属表面を取り出す;及び

(d) めっきした基体金属表面から過剰のめっき溶液を除去し、これにより置換めっき工程を終了させることの工程からなる基体金属表面を他の金属で浸漬めっきするための方法に関する。

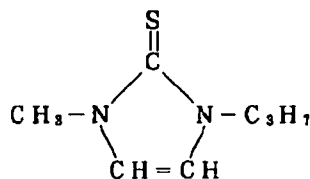
【0022】チオ尿素と同じ位有効でありそして環境に無害である錯化剤は本発明のジアルキルイミダゾール-2-チオン化合物である。好ましくはこれらの錯化剤は非対称であり、そして式:

【化10】



(式中、Aはメチルまたはエチルであり、Aがメチルである場合、BはC₃~C₆のアルキルまたはシクロアルキル基でありそしてAがエチルである場合、BはC₄~C₆のアルキルまたはシクロアルキル基である)を有する。この種の錯化剤で好ましいものは式:

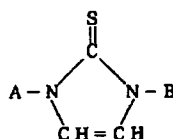
【化11】



を有する1-メチル-3-プロピルイミダゾール-2-チオンである。

【0023】その他に、式:

【化12】



(式中、A及びBは同じであって1~6個の炭素原子を有するアルキルまたはシクロアルキル基である)を有する対称は1,3-ジアルキルイミダゾール-2-チオン化合物である。

【0024】無機(鉱物性)酸、例えば硫黄、燐及びハロゲンの酸のすず(II)塩、または有機酸を使用することができる(例えばギ酸すず(II)酢酸すず(II)等)。好ましいのは硫黄の酸、例えば硫酸及びスルファミン酸である。アルカリ金属すず酸塩、例えばナトリウムまたはカリウムすず酸塩及び既知のそれらの同等のものを使用することができる。すず/鉛合金コーティングを付着させる場合、酢酸鉛を鉛の塩として使用することができる。

【0025】遊離すず金属は水性置換すずめっき溶液中

で、任意の形態例えば押し出し成型すず、“コケ状”すず(“mossy” tin)、鋳造すず等で存在することができる。押し出し成型すず、例えば、従来電極のアノードまたはすずワイヤーとして使用されているすずスラブは、溶液の安定化を制御するのに必要とされる量が、すず部分を除去または添加することによって、容易に調節され、表面对体積の所望の比率を達成することができるので好ましい。水性置換すずめっき溶液の体積に対する表面の比率は典型的には少なくとも約4平方インチ/ガロン(6.8cm²/リットル)であり、好ましくは約16平方インチ/ガロン(27.2cm²/リットル)またはそれ以上である。使用される酸は有機酸または硫黄、燐、ハロゲンまたはそれらの混合物に基づく無機酸(鉱酸)であり、硫黄に基づく鉱酸、例えば硫黄及びスルファミン酸が好ましい。特に好ましいのは硫酸と次亜燐酸の混合物である。使用される有機酸のうちには1~6個の炭素原子を有するモノカルボン酸またはジカルボン酸例えばギ酸、酢酸、リンゴ酸、マレイン酸などがある。

【0026】可能であればハロゲン酸またはハロゲンの塩は付着したすずコーティング中にハライドの残留物を生じるので使用しないのが好ましい。ハライド塩はすずの電気的性質と抵触し、コーティング中の腐食性物質として作用することもありうる。

【0027】水性めっき溶液中における本発明の錯化剤の溶解度が低い場合、共溶媒を添加して錯化剤を可溶化し、これにより得られた溶液のめっき活性を高めることができる。適切な共溶媒は水混和性の溶媒、例えばアルコール、例えばエタノール;グリコール、例えばエチレングリコール;アルコキシアルカノール、例えば2-ブトキシエタノール;ケトン、例えばアセトン;非プロトン溶媒、例えばジメチルスルホキシド、アセトニトリル等;及びこれらの混合物である。

【0028】使用されうる尿素化合物は、尿素または当分野で既知の種々のそれらの誘導体、同族体もしくは類似体であって例えばHoltzmanらの米国特許第4,715,894号の第12欄~15欄に開示されている。尿素が好ましい。

【0029】使用されうるキレート化剤には、一般的に種々のキレート化剤及び、Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 第3版、第5巻、p339~368に開示されている特異的な化合物が含まれる。特に好ましいキレート化剤にはアミノカルボン酸及びヒドロキシカルボン酸が含まれる。使用されうるアミノカルボン酸には、エチレンジアミン四酢酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミン四酢酸、ニトリロトリ酢酸、N-ジヒドロキシエチルグリシン及びエチレンビス(ヒドロキシフェニルグリシン)が含まれる。使用されうるヒドロキシカルボン酸には酒石酸、クエン酸、グルコン酸及び5-スルホサリチル酸が含まれる。

【0030】使用されうる種々の還元剤は当分野ではよ

く知られており、一般的に約10個までの炭素原子を有する飽和または不飽和、脂肪族または環状の有機アルデヒドを含む。こうした点から約6個までの炭素原子を有する低級アルキルアルデヒド、例えばホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド等を使用することができる。特に好ましいアルデヒドにはヒドロキシ脂肪族アルデヒド例えばグリセルアルデヒド、エリトロース、トレオース、アラビノース及びそれらの種々の位置異性体が含まれる。グルコースは金属塩が酸化してより高酸化状態、例えばすず(II)イオンからすず(IV)イオンになるのを防ぐ作用があるが、キレート化剤としても作用することが見いだされ、これらの理由から極めて有用である。

【0031】使用される界面活性剤には、任意の非イオン性、アニオン性、カチオン性または両イオン性の界面活性剤、例えばKirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 第3版、第22巻、p332~387中に挙げられているものが含まれる。非イオン性界面活性剤が特に好ましい。

【0032】水性置換めっき溶液の種々の成分は従来の確立された濃度で存在することができる。典型的には、置換めっき溶液にはモル基準で置換金属イオン約1~約15部；錯化剤化合物約10~約125部；及び酸約1~約360部が含まれるであろう。この溶液はまた、モル基準で尿素化合物約10~約125部、キレート化剤約5~約40部、及び還元剤約5~約110部を含むことができる。もちろん溶液の濃度は意図した特定のめっき用途に依存して変化する。

【0033】多層回路板の作製方法においては、各構成部材回路板のすず被覆された銅回路は、間に差し混まれた層への結合性を改善するためにさらに処理され酸化物、水酸化物またはこれらの組み合わせの薄層がすずの表面に形成される。処理されたすず表面をさらにシラン結合混合物で処理してその製造中及び使用寿命の終わるまでの間多層回路板の成分層の結合をより改善するのが好ましい。シラン結合混合物はウレイドシラン及び上記Palladino中に開示されているジシリル架橋剤の混合物である。

【0034】上記多層印刷回路板の作製におけるその使用に加えて、本発明の安定化した噴霧置換めっき方法は他のめっき用途例えば印刷回路板の作製におけるエッチングレジストとして使用することができる。回路板作製のめっき及びエッチング方法において重合体または樹脂のレジスト像はまず銅被覆された回路板の基体上に形成され、次いで、エッチング剤に対して耐性のある金属を、重合体レジスト像によって保護されていない銅表面領域上にめっきし、優れた金属レジスト像を形成する。次いで重合体レジスト像を銅表面からはがし、金属レジスト像によって保護されていないむき出しの銅をエッチング剤により基体から取り除き印刷回路を形成する。め

っき及びエッチング方法におけるエッチングレジストとして浸漬すずコーティングの使用はHoltzmanらの米国特許第4,657,632号中に開示されており、ここで、エッチングレジストの浸漬すず組成物は被覆された及び被覆されない金属領域を残すよう選択的に金属層に適用され、続いてレジストで被覆されていない金属がエッチングされる。開示された方法においては、浸漬すず組成物は約0.08~約0.175ミクロンの厚さで実質的に空孔のないコーティングとして塗布される。Holtzmanら('632)はさらにこのような浸漬すずコーティングは次なるはんだ付け操作中における従来の電解めっきされたすず-鉛レジストの欠点を克服することを開示している。従来ののはんだ付け操作では、まず最初にはんだマスクが印刷回路板に適用され、構成部材をはんだ付けしようとする領域を除く、すべての板領域を覆う。はんだマスクを適用する前に、回路上に電氣的に付着したすず-鉛エッチレジストは高められた温度でそれを再流することにより除かれ、そしていつも均一に除去されるわけではないので回路板をときどきレベリング工程にかけなければならない。このようなレベリング工程には板をホットエアナイフすなわち圧縮延長されたホットエアジェットにすることが含まれる。Holtzmanら('632)は浸漬すずコーティングがレジストとして使用される場合、再流及びホットエアレベリング工程は除くことができるということを開示している。

【0035】本発明の噴霧置換めっき工程及び上述のこれと同等のものを用いて、回路板のめっき-エッチ製造のためのより優れたエッチングレジストを製造することができる。エッチングレジストを製造するのに用いる場合、本発明の水性置換めっき溶液には最も低い酸化状態で存在する置換金属イオンの水溶性の塩が含まれるであろう。これらの金属塩には元素の周期表のIVA；VB；VIB；VII B；VIII；IB；IIB及びIIIA属の金属；好ましくはIVA；VIII；IB；IIB及びIIIA属金属；そして特に好ましくはIVA、VIII及びIB属金属；の金属に基づくものが含まれる。この種類に属する好ましい金属は、すず、鉛、水銀、ニッケル、金、銀、インジウム、ゲルマニウム及びパラジウムである。これらの金属塩のアニオンは、ここですず塩に関して定義したものと同じである。特に好ましいのはすず及びすずと他の金属の種々の組み合わせ、例えばすず-鉛、すず-ニッケル、すず-水銀等である。さらに上記及びここで定義された金属塩は典型的にはそれらの最も低い酸化状態、例えば第一すずのすず(II)；第一ニッケルのNi(II)；第一水銀のHg(I)；第一金のAu(I)等で使用される。ある実施態様ではすずはその最も低い酸化状態で使用されるのが好ましく、任意のその他の金属塩は任意の酸化状態で使用されうる。これらの他の金属塩の種々の混合物を使用することができる。ゲルマニウム、鉛、水銀、銀、インジウム、金、及びパラジウムの塩が特に適切で

ある。

【0036】例えばはんだマスクを印刷回路板に適用しようとする場合、銅印刷回路の置換めっきをはんだマスクを適用した後まで延期するか、または置換めっきをはんだ付け操作の前に繰り返すことができる。このような延期または繰り返すにより構成部材の組み立て及び回路へのはんだ付け中のめっきされた接続部位のはんだの親和性を改善することができる。

【0037】ここで、置換めっき工程における本発明の錯化剤の使用を以下の実施例により例証する。以下の実施例のそれぞれにおいて、化合物1は本発明の非対称ジアルキル錯化剤、1-メチルー3-アロピルイミダゾール-2-チオンであり、これは上述の構造を有する。

【0038】実施例1

浸漬すず溶液は化合物1を0.3g、10%硫酸溶液5ml及び硫酸すず(II)0.1gを合わせて調製された。混合物を短時間振盪した後、無色のわずかに濁った溶液を生成した。

【0039】浸漬すずめっき用のこの溶液の効力を以下の方法で試験した。1オンス(28.3g)のロールード-アニールド(RA)銅ホイルの一片を周囲温度で1分間めっき溶液に部分的に浸漬した。1分後、ホイル取り出し水道水及びDI(脱イオン)水で入念にすすぎ、ペーパータオルで乾燥し次いで試験した。浸漬された銅表面全体にわたって明るい光沢のあるすずの均一なめっきが得られた。肉眼でみると、この非対称錯化剤を用いて作製されためっきされた浸漬すずの品質及び均一性はチオ尿素で得られたものと同じ位良好であった。

【0040】比較例1

化合物1の代わりに対称化合物である1,3-ジメチルイミダゾール-2-チオンを有するめっき溶液の調製を試みた。固体成分の可溶化を試みるため対称化合物0.31g、10%硫酸溶液5ml及び硫酸すず(II)0.1gと一緒に数分間混合して浸漬めっき浴を調製した。ほとんどの固体成分では少ししか溶解しなかった。1分、5分及び330分の浸漬期間で実施例1に述べた標準試験を用いて、混合物のめっき効力を試験した。これらの試験ではいずれも銅ホイル試験片はすずめっきされなかった。

【0041】実施例2

化合物1を0.3g、10%硫酸溶液5ml及び硫酸すず(II)0.12gを合わせて新しい浸漬すずめっき溶液を調製した。混合物を短時間振盪した後、均一な無色の溶液を生じた。浸漬すずめっきを生成するこの溶液の効力を実施例1に述べた方法で試験した。光沢があり、均一であり、肉眼でみると錯化剤としてチオ尿素を用いて得られたのと同様の浸漬すずコーティングがめっきされた。溶解した形ですずの安定性に及ぼす次亜リン酸の影響を試験するために、40%次亜リン酸0.2mlをこのめっき溶液に添加した。混合した後、溶液は透明で無色のま

まであった。生成した溶液は均一性または品質が明らかに損なわれることなく、浸漬すずめっきを銅にめっきするのになお有効である。浸漬すずめっき処方物中の次亜リン酸の存在はチオ尿素の代わりとなる錯化剤として働く化合物1の能力に明白な影響を与えない。

【0042】次亜リン酸を含むめっき溶液を被覆されたガラス瓶中で5日間放置し、次いでめっき効力について調べた。この時点では、溶液では実施例1中に述べられた標準試験を用いて浸漬すずめっきが行われなかった。

【0043】実施例3

本実施例では2種類の浸漬すずめっき溶液を調製して日にち基準でめっき効力を試験した。第1のめっき溶液(#1)には次亜リン酸が含まれず、一方第2のめっき溶液(#2)には、次亜リン酸が含まれていた。

【0044】溶液#1は化合物を0.31g、10%硫酸溶液、5ml及び硫酸すず(II)0.12gを合わせて混合して調製した。溶液#2は化合物1を0.31g、10%硫酸5ml、硫酸すず(II)0.12g及び40%次亜リン酸を合わせて混合して調製した。両溶液ともめっきの品質及びめっきを生成する能力の経時変化に関して同じような挙動を示した。両方の溶液とも第1日目は光沢のある均一なすずめっきを生成するのに効果があり、2日目には著しく性能が悪くなり、そして3日目が過ぎると完全に不活性となり、この時点で両者共にかなりの量の油滴が第2層として分離していた。

【0045】この溶液を覆いをかけた容器中で約20日間静置した後、それらを合わせ塩化メチレンで抽出した。次いでロータリーエバポレーター上、真空中で溶媒を除去して約200mgの油状物を得た。回収した油状物のNMR分析は試料が化合物1と同一であることを示した。

【0046】実施例4

化合物1を用いて2つの浸漬すずめっき試料を調製し時間の関数として活性を試験した。これらの2つの試料ではすず(II)イオンの初期濃度は11g/Lと計算された。最初に酸溶液を硫酸10ml、脱イオン水90ml及び50%、次亜リン酸4mlを合わせて混合して調製した。次いで2つのめっき溶液を、この酸溶液に他の成分を加えたものを用いて調製した。めっき溶液#1を化合物1を0.61g、硫酸すず(II)0.22g、酸溶液10ml及びコケ状のすず0.34gを合わせて混合した調製した。めっき溶液#2を、化合物1を0.61g、硫酸すず(II)0.22g、及び酸溶液10mlを合し、混合することにより調製した。両めっき試料からは最初は明るい光沢のあるすずのめっきが生成した。固体すずを含有する溶液#1は少なくとも12日間にわたってすずめっきに効果があったが、一方固体すずを含有しない溶液#2は4日経ったか経たないで完全に効果がなかった(銅上にすずがめっきされていない)。試験期間中、これらの溶液は空気接触できるようにゆるくふたをしたガラス瓶

中に保持された。

【0047】実施例5

化合物1を用いて2つのめっき溶液を調製して時間の関数として活性を試験した。これらの2つの溶液では、すず(II)の初期濃度は6 g/Lであった。めっき溶液#1を化合物1を0.62 g 硫酸すず(II) 0.11 g、酸溶液(実施例4から) 10 ml及びコケ状すず0.37 gを合わせて混合して調製した。めっき試料#2を化合物1を0.62 g、硫酸すず(II) 0.11 g及び酸溶液10 mlを合わせて混合して調製した。両方の新しく調製した試料の液体部分は黄色がかっておりいくらか濁っているが本質的には均一な溶液である。両方のめっき試料から最初は明るい光沢のあるすずのめっきが生成された。固体すずを含有する試料#1は少なくとも12日間にわたってすずめっきに有効であったが、一方固体すずを含有しない試料#2は4日経つか経たないで完全に効力がなかった(銅上にすずがめっきされなかった)。試験期間の間、これらの試料は空気と接触できるようにゆるくふたをしガラス瓶中に保持された。

【0048】実施例6

化合物1を用いて2つのめっき試料を調製し、時間の関数として活性を試験した。これらの2つの試料では、すず(II)イオンの初期濃度は11 g/Lであり化合物1の濃度は前の実施例よりも高かった(実施例では、濃度は、チオ尿素を有する標準的な浸漬すず処方物中—普通のチオ尿素濃度に関し等しい重量よりもむしろ1当量に等しい)。めっき試料#1は化合物1を1.23 g、硫酸すず(II) 0.2 g、酸溶液(実施例4参照) 10 ml及びコケ状すず0.36 gを合わせて混合して調製した。めっき試料#2は化合物1を1.23 g、硫酸すず(II) 0.21 g及び酸溶液10 mlを合わせて混合して調製した。両方の新しく調製した試料の液体部分は黄色がかっていくらか濁っているが、本質的には均一な溶液であった。両方のめっき試料からは最初は明るい光沢のあるめっきが生成した。固体すずを含む試料#1は少なくとも12日間にわたってすずめっきに有効であるが一方、すず固体を含有しない試料#2は、6日経つか経たぬうちに完全に効力を無くした(銅上にすずがめっきされなかった)。試験期間中、試料は、空気が接触できるようにゆるくふたをしたガラス瓶に保持した。

【0049】試料#1について上記から12日後のめっき活性15日間を調べた。この時点で試料には過剰量の白色固体沈殿が含まれた。この試料はすずめっきについては完全に不活性であった(銅上にすずがめっきされなかった)。

【0050】試料#2についてさらに調製後27日目のめっき活性を試験した。調製後ずっとゆるくふたをしたガラス瓶中に保存されていた試料は、この時点で第2の相を含んでいた。試料を振盪して懸濁液にした。標準めっき試験を行ってすずめっき生成にとって完全に不活性

であることを確認した。この時点で、硫酸すず(II) 0.2 gを加え生成した混合物を振盪した。すず(II)イオンの添加により完全に溶解して黄色溶液になった。生成した黄色溶液は、標準的な試験を用いて銅上に光沢のある均一なすずをめっきする上で活性であった。

【0051】実施例7

化合物1を用いてめっき試料を調製しそして時間の関数として活性を試験した。この試料において、すず(II)イオンの初期濃度は22 g/Lであり、試料には実施例6の化合物1の1当量が含まれた。めっき試料は化合物1を1.23 g、硫酸すず(II) 0.40 g、酸溶液10 ml及びコケ状すず約0.3~0.4 gを合わせて混合して調製され、わずかに濁った(液体部分に関して)均一な黄色溶液を生じた。試料は銅上に明るい、光沢のすずをめっきすることに関して少なくとも12日間は活性であった。試験期間中、試料は空気に接触できるようにゆるくふたをしたガラス瓶中に保持された。

【0052】試料の調製後、27日目に、試料を調べめっき活性を試験した。この時点では試料には白色の固体が含まれ、すずめっきに不活性であった。硫酸すず(II) (0.4 g)を加え振盪して混合物を得た。この混合物を標準試験を用いてめっき活性について試験し光沢のある均一なすずをめっきしていることがわかった。

【0053】実施例8

化合物1及び硫酸すず(IV)を用いて2つのめっき試料を調製し、めっき活性を時間の関数として測定した。これらの2つの試料ではすず(IV)イオンの初期濃度は11 g/Lであった。めっき試料#1は化合物1を0.6 g、硫酸すず(IV) 0.29 g、酸溶液(実施例4参照) 10 ml及びコケ状すず0.34 gを合わせて混合して調製された。めっき試料#2は化合物1を0.6 g、硫酸すず(IV) 0.29 g及び酸溶液10 mlを合わせて混合して調製した。両試料の液体部分については均一でわずかに濁った黄色溶液を生じた。両試料では少なくとも15日間は明るい均一なすずがめっきされることがわかった。この試験期間中試料は空気と接触できるようにゆるくふたをしたガラス瓶中に保持された。

【0054】実施例9

10%硫酸10 ml、硫酸すず0.5 g、エチレングリコール1 g及び化合物1を2 gからなるめっき溶液を調製した。新しいめっき溶液は明るい均一なすずのめっきを製造した。試料を密閉容器中に約8カ月維持し、この間いくらかの固体物質が容器の底に沈殿した。試料を8カ月の終わりに試験してまだなお銅表面上に明るい均一なすずをめっきすることにおいて活性であることがわかった。

【0055】実施例10

有機共溶媒を含むこと以外は比較例1と同様にして置換めっき浴を製造した。化合物2を0.3 g、硫酸すず0.1 g、10%硫酸溶液5 ml及びエチレングリコール1 g

からなるめっき浴を調製した。混合物を密閉容器中に入れ振盪及び加熱を交互にしてすべての固体成分の溶解を試みた。このことは達成されず、チオンの約1/3が溶解されずに残った。1片のロールードアニールド(RA)銅ホイルで標準試験を用いてこの浴のめっき効力を試験した。試験を行った浸漬銅表面上にはいくらかのすずがめっきされたが、その範囲は最小でありめっきは極めて部分的であった。

【0056】上記めっき浴は第2の硫酸すず部分0.1gを加えることにより改質した。生成した混合物を再び交互に振盪と加熱をしてすべての固体成分の溶解を試みた。チオンは前より多く溶解したが、いくらかの固体はまだそのままであった。生成しためっき浴試料のすずめっきの効力を標準試験で試験した。この混合物からは光沢のある均一なすずのコーティングが生成され、これは幾分薄いようだったが銅の色が見える程ではなかった。

【0057】上記めっき浴はさらに第2のエチレングリコール部分1gを加えて改質された。生成した混合物を再び交互に振盪と加熱をしてすべての固体成分の溶解を試みた。ほとんどのチオンは溶解したがいくらかはまだなお固体として残った。生成しためっき浴のすずめっき効力を試験し、そして最初の改質後の浴と比べて品質の悪いめっきを生成していることがわかった。すずをさらにめっきしたがコーティングは非常に薄く、明確な銅の色調を有していた。

【0058】結論として処方物に適当な共溶媒を含ませることは置換めっき浴中のチオン錯化剤の溶解性及び活性を促進するのに有益であった。これはチオンが化合物2のような水性媒体中で溶解が非常に限定される場合特に言えることであり、また必要である。

【0059】実施例11

めっき試料をNMR(核磁気共鳴分光分析)による特徴化を可能にするための重水素化溶媒を用いて調製した。めっき混合物は酸化ジューテリウム10ml、重水素化硫酸1g、硫酸すず0.35g及び化合物1を0.6gからなる。二相からなる混合物を製造し窒素下で維持した。めっき活性を一片の銅ホイルを用いて試験した。めっき試料からは銅表面上にすずめっきを生成した。すずコーティングは部分的で品質は悪かった。

【0060】上記めっき混合物へエタノール1gを一度に加えて混合してほぼ均一な溶液を生成した。生成した試料のめっき活性及び品質を試験した。めっき溶液は活性であり、明るく均一なすずのコーティングを生成した。本実施例及び先の実施例の結果から置換すずめっき溶液中に共溶媒を使用することは有益であり、特にめっき浴に有意濃度のすず(IV)及び/または比較的不溶のチ

オン錯化剤が含まれる場合に有益であると結論付けられる。

【0061】実施例12

NMRによる特徴化を可能にするための重水素化溶媒を用いてめっき試料を調製した。めっき溶液は酸化ジューテリウム10ml、重水素化硫酸1g、硫酸すず0.2g及び化合物1を0.6gからなる。本実験では空気を試料と接触させないための特別な方法はとらなかった。めっき溶液の効力を一片の銅ホイルを用いて5分間溶液中に浸漬し定期的に試験した。溶液は少なくとも8日間銅にすずめっきするのに活性であった。溶液を調製して14日目に溶液は銅上にすずめっきに対し完全に不活性であることがわかった。

【0062】実施例13

実施例12と同じ組成を有する新しいめっき溶液を調製した。この場合は溶液を調製し、そしてめっき工程の全過程を通して窒素雰囲気下に維持した。銅ホイル上のすずめっきに対する溶液の効力を定期的に試験した。溶液は明るい均一なすずをめっきすることにおいて少なくとも17日間にわたって活性であった。49日目に溶液のめっき活性を試験し、そしてなおいく分活性であるが、めっきされたすずは薄く部分的であることがわかった。空気がないとめっき溶液の寿命が著しく伸びるということが結論付けられた。

【0063】上記実施例は錯化剤として1-メチル-3-プロピルイミダゾール-2-チオンを含む新鮮な浸漬すずめっき浴は錯化剤としてチオ尿素を含む浴と同じ位、銅の置換めっきに効果的であることを示している。また長期にわたり空気に暴露するとめっき活性が低下するが、この活性はすず(II)イオンを補充することで維持または回復可能であることがわかった。エチレングリコール、エタノール等の共溶媒の使用は錯化剤を溶解する上で有益でありうる。すず(II)イオンの補充はめっき浴に遊離す金属を添加することにより行われる。これらの観察によると安定なめっき活性は以下の方法を用いる噴霧置換すずめっきに期待される。

【0064】多層印刷回路板作製のための中間層は化学的に清浄化され、インラインなかのコンペアーで行われる噴霧処理系(例えば上記Palladino及び上記Dietz中に開示されている)中で置換すず組成物及びシラン結合混合物で処理される

【0065】中間層パネル表面を作製するのに用いられるインライン噴霧系は4フィート/分のコンペアー速度を有し、かつ以下の工程及び条件を有する。

【0066】

【表1】

	コンベアー 長さ(cm)	すすぎ(溶液)		噴霧圧力 (kgf/cm ²)
		水流速	温度(°C)	
1. パネルの供給(入力)	58	—	—	—
2. アルカリ洗浄液	51	—	49	1.76
3. ダブルCCリンス ^(a)	51	—	16	1.41
4. マイクロエッチ	97	—	30	1.76
5. トリプルCCリンス ^(b)	76	15.1 LPM ^(c)	16	1.41
6. 置換すずの適用	122	—	24	1.76
7. トリプルCCリンス ^(d)	76	15.1 LPM ^(c)	43	1.76
8. エアーナイフ乾燥	33	—	41	—
9. シラン処理	51	—	24	1.76
10. 熱空気乾燥	76	—	54	—
11. 出力コンベアー	104	—	—	—

(a) ダブルCCリンス (“CC”の語は向流を意味する)は2段階リンスであり、ここで最終段階に工程5のトリプルCCリンスの酸性排出液が送られ、第1段階には最終段階の排出液が送られ、そして第1段階の排出液は捨てられる。

(b) トリプルCCリンスは三段階リンスであり、ここでは最終段階に高品質の水源例えば軟水が送られ、第2段階には最終段階の排出液が送られ、第1段階には第2段階の排出液が送られ、そして第1段階の酸性排出液は工程3のダブルCCリンスに送られる。

(c) LPMはℓ/分である。

(d) トリプルCCリンスは3段階リンスであり、ここでは最終段階に脱イオン水が送られ、第2段階に最終段階の排出液が送られ、第1段階に第2段階の排出液が送られそして第1段階の排出液は捨てられる。

【0067】系で使用されるアルカリ洗浄液はVersa CL EAP[®] 415 (DuPont) でありマイクロエッチはSure ETCH[®] 550 (DuPont) カリウムパーオキシモノスルフェート/硫酸である。

【0068】工程6中の置換すず組成物は以下の組成を有する溶液Aと溶液Bを混合して形成された。

【0069】

溶液A

脱イオン水	200ml
濃 H ₂ SO ₄	100ml
次亜磷酸(50%)	40ml
硫酸すず(II)	20g

脱イオン水 0.5リットルまで

溶液B

チオ尿素	60g
尿素	40g

脱イオン水 0.5リットルまで

十分量の溶液を調製し、系の槽を適度に満たした。

【0070】工程9においてシラン処理溶液は氷酢酸60mlをD. I. (脱イオン) 水15.1リットルに加えて調製される。次いでメタノール(50%) (A-1160 Union Carbide) 中ガンマーウレイドプロピレートリエトキシシランカップリング剤0.83% (溶液重量に基づく) (1571g) 及び1,2-ビス(トリメトキシシリ

ル)エタンの0.17%(溶液重量に基づく)(322g)を添加し続いて十分量の脱イオン水で189リットル(50ガロン)の溶液を製造した。次いでシラン処理噴霧モジュールの再循環系を活性化させて溶液を混合する。溶液を5~20分間混合させてオルガノシランをオルガノシラントリオールに完全に加水分解する。

【0071】噴霧置換すず溶液中のすず(II)イオンの濃度は以下の分析手段を用いて使用中にモニターした。

【0072】1. 噴霧系の槽から置換すず溶液10mlを取り出しこれを脱イオン水で100mlに希釈する。

2. 酢酸カリウム40.6g、氷酢酸10ml及び脱イオン水212mlから調製した緩衝溶液10mlを加える。

3. 水酸化ナトリウムの50%溶液を用いて溶液のpHを4に調整し10g/Lメチルチモールブルー指示溶液10滴を加える。

4. 0.05M EDTA(エチレンジアミン四酢酸)溶液を用いて青色から黄色へシフトする、例えば深青色から淡茶がかったオレンジ色へシフトする終点まで溶液を滴定する。

【0073】すず(II)イオン濃度(g/リットル)は

用いられるEDTAのmlの0.7倍に等しい、すなわち $[Sn^{2+}] = 0.7 \times \text{ml EDTA}$ である。

【0074】新しく調製された置換すず溶液は約11g/Lのすず(II)イオン濃度を有するが、噴霧めっき工程での使用中、すず(II)濃度及びめっき活性はめっきされたすずとしてそれが取り出されること及び空気酸化してすず(IV)イオンになることにより降下する。通常の補充手段を用いてすず(II)イオン濃度を上昇させることはできるが、商業的な工程で必要とされる高活性レベルでめっき効率を維持するには有効ではない。活性レベルはめっきされた板が実質的に欠陥がないよう十分に高くなければならない。置換すず溶液は典型的にはすず(II)イオンがもはや2.0g/Lを維持できなくなった時に廃棄される。

【0075】この期間中に製造された中間層はそれらが多層板の作製においてレイアップされる直前にAOI検査を通過しなければならない。製造された多層板は続いて熱応力、湿度、ピンクリング(pinkring)及び接着性試験の基準を含む製品の品質基準を通過しなければならない。

フロントページの続き

(72)発明者 アンソニー・ジョゼフ・アルデュエンゴ
ザサード
アメリカ合衆国デラウェア州19809. ウィ
ルミントン、ワシントンブルーバード5115

(72)発明者 ランダル・ダニエル・キング
アメリカ合衆国ウエストバージニア州
26181. ワシントン、マクファアソンマナ
ー27

(72)発明者 アメリクス・シー・ヴァイターレ
アメリカ合衆国ペンシルベニア州19382.
ウエストチエスター、ペパーズリードトレ
イル758